

Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren als Promoter für die Alkyldiketenleimung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren als Promoter für die Masseleimung von Papier mit Alkyldiketenen.

- 10 Wäßrige Alkyldiketendispersionen, die mit kationischer Stärke oder mit anionischen Emulgatoren stabilisiert sind, sind handelsübliche Masseleimungsmittel für Papier. Die volle Leimungswirkung der mit Alkyldiketendispersionen geleimten Papiere entwickelt sich erst bei der Lagerung der geleimten Papiere. Solche Pa-
15 piere können daher nicht unmittelbar im Anschluß an die Papierherstellung weiterverarbeitet, z.B. mit Streichfarben veredelt, oder bedruckt werden. Sie müssen vielmehr mindestens 24 Stunden gelagert werden, bis sich eine ausreichende Leimungswirkung ausbildet.

20

- Aus der US-A-4,317,756 ist eine Leimungsmittelmischung bekannt, die ein hydrophobes, gegenüber Cellulose reaktives Leimungsmittel wie Alkyldiketendimere, und ein kationisches Polymer wie beispielsweise ein Kondensationsprodukt aus Epichlorhydrin und Bis-
25 aminopropylpiperazin enthalten. Die kationischen Polymeren erhöhen die Geschwindigkeit der Ausbildung der Leimung, d.h. sie wirken als Promoter.

- Eine schnellere Ausbildung des Leimungseffektes von wäßrigen Al-
30 kyldiketendispersionen wird gemäß der US-A-4,784,727 mit Hilfe von Terpolymeren erreicht, die Styrol, N,N,-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und Acrylnitril einpolymerisiert enthalten.

- Aus der WO-A-98/33979 ist eine wäßrige Dispersion eines Reaktiv-
35 leimungsmittels für Cellulose bekannt, die eine kationische organische Verbindung mit einer Molmasse von weniger als 10000 und einen anionischen Stabilisator enthält.

- Aus der WO-A-00/23651 sind wäßrige, anionisch eingestellte Lei-
40 mungsmitteldispersionen bekannt, die durch Dispergieren eines Reaktivleimungsmittels wie Alkyldiketen oder Alkenylbernsteinsäureanhydrids in Gegenwart eines anionischen Dispergiermittels in Wasser erhältlich sind. Als Dispergiermittel werden beispielsweise Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formal-
45 dehyd oder Kondensationsprodukte aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd oder amphiphile Copolymerisate aus hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und hydrophilen Monomeren

mit einer anionischen Gruppe verwendet. Die Dispergiermittel können in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Leimungsdispersionen werden dem Papierstoff zugesetzt, wobei man gegebenenfalls die üblicherweise bei der Papierherstellung eingesetzten Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie Fixiermittel mitverwenden kann. Die volle Leimung des Papiers tritt auch bei Verwendung von anionischen Alkyldiketendispersionen nicht sofort ein, sondern ebenfalls - wie bei der Leimung von Papier mit kationisch dispergierten Alkyldiketendispersionen - erst nach längerer Lagerung des geleimten Papiers.

Gegenstand der EP-A-0 438 707 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus einem Störstoffe enthaltenden Papierstoff, wobei man als Fixiermittel für Störstoffe hydrolysierte Homo- und Copolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60% verwendet. Diese Polymeren werden vorzugsweise in Kombination mit einem kationischen Retentionsmittel eingesetzt.

20

Aus der WO-A-97/05330 ist die Verwendung von synthetischen kationischen Polymeren wie Polyvinylaminen und Polyvinylaminhydrochloriden, als Promoter für die Masseleimung von Papier mit Alkenylbernsteinsäureanhydriden bekannt.

25

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere Promotoren für die Masseleimung von Papier mit Alkyldiketen zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit einem K-Wert (bestimmt in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%) von 30 bis 150 als Promoter für die Masseleimung von Papier mit Alkyldiketen.

35

Als Cellulosefasern für die Herstellung von Papier, Pappe und Karton kommen sämtliche dafür gängigen Typen in Betracht, z.B. Cellulosefasern aus Holzstoff und allen Einjahrespflanzen gewonnenen Fasern in Betracht. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeutezellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP) sowie Altpapier. Außerdem eignen sich Zellstoffe, die in gebleichter oder in ungebleichter Form verwendet werden können. Beispiele hierfür sind Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe. Vorzugsweise verwendet man ungebleichte Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff

bezeichnet werden. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden.

Als Leimungsmittel zur Herstellung der wäßrigen Alkyldiketendis-
5 persionen kommen beispielsweise Fettalkyldiketene in Betracht,
die aus langkettigen gesättigten oder ethylenisch ungesättigten
Carbonsäurechloriden durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit
tertiären Aminen erhältlich sind. Die Alkyldiketene enthalten
vorzugsweise 12 bis 22 C-Atome in der Alkylgruppe. Geeignete Al-
10 kyldiketene sind beispielsweise Tetradecyldiketen, Palmityldike-
ten, Oleyldiketen, Stearyldiketen und Behenyldiketen. Außerdem
eigenen sich Alkyldiketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen wie
Stearylpalmityldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyloleyldike-
ten oder Palmitylbehenyldiketen. Verzugsweise verwendet man Stea-
15 ryldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen oder Mischungen aus
Behenyldiketen und Stearyldiketen.

Die Fettalkyldiketene werden zu wäßrigen Dispersionen verarbei-
tet, indem man sie zunächst schmilzt und die Schmelze unter Ein-
20 wirkung von Scherkräften z.B. mit Hilfe eines Ultraturrax-Gerä-
tes, in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke als Stabili-
sator dispergiert. Als Stabilisator können auch anionische
Verbindungen eingesetzt werden. Verfahren zur Herstellung anio-
nisch eingestellter wäßriger Dispersionen von Alkyldiketen sind
25 z.B. aus der WO-A-00/23651 bekannt, vgl. Seiten 2 bis 12. Zur
Herstellung von Leimungsmittel-Dispersionen werden die Alkyldi-
ketene üblicherweise auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelz-
punkts erhitzt und in geschmolzener Form in Wasser unter Einwir-
kung von Scherkräften emulgiert. Hierfür benutzt man z.B. Homoge-
30 nisatoren. Um die dispergierten Leimungsmittel in der wäßrigen
Phase zu stabilisieren, verwendet man entweder eine kationische
Stärke oder mindestens ein anionisches Dispergiermittel aus der
Gruppe der Kondensationsprodukte aus

- 35 (a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd,
(b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,
(c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie
40 (d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff.

Die anionischen Dispergiermittel können sowohl in Form der freien
Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der
45 Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von
Ammoniak als auch von primären, sekundären und tertiären Aminen
ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin,

- Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile
- 5 hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze
- 10 werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kondensaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von
- 15 Phenol und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in
- 20 Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 Mol Harnstoff pro Mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro Mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.
- 25 Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise
- 30 durch Neutralisieren der Kondensationsprodukte mit Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält. Der pH-Wert der Salze liegt beispielsweise in dem Bereich von 7 bis 10.
- 35 Als anionische Dispergiermittel eignen sich außerdem amphiphile Copolymerisate aus
- (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- 40 (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, Styrol, α -Methylstyrol, Ethylstyrol, 4-Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C₁- bis C₂₄-Alkylaminen, Vinylester von gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 24 C-Atomen, Diester der Maleinsäure oder Fumarsäure mit einwertigen C₁- bis C₂₄-Alkoholen, Vinylether von Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen oder Mischungen der genannten Verbindungen.

Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere

- (b) z.B. C₃- bis C₁₀- monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Salze der genannten Monomeren oder deren Mischungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe

- einpolymerisiert. Besonders bevorzugt sind wäßrige Leimungsmittel-Dispersionen, die als anionisches Dispergiermittel amphiphile Copolymerisate aus

- (a) α -Olefinen mit 4 bis 12 C-Atomen, Styrol oder deren Mischungen als hydrophobe Monomere und

- (b) Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Halbester aus Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder Alkoxylierungsprodukten solcher Alkohole, Halbamide der Maleinsäure, Salze der genannten Monomeren oder Mischungen dieser Verbindungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe

- einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse M_w von 1 500 bis 100 000 haben.

- Bevorzugt werden als anionische Dispergiermittel Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid mit C₄- bis C₁₂-Olefinen, besonders bevorzugt C₈-Olefine wie Octen-1 und Diisobuten. Ganz besonders bevorzugt ist Diisobuten. Das molare Verhältnis zwischen Maleinsäureanhydrid und Olefin liegt z.B. im Bereich 0,9 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1. Diese Copolymerisate werden bevorzugt in hydrolysierte Form als wäßrige Lösung oder Dispersionen eingesetzt, wobei die Anhydridgruppe geöffnet vorliegt und die Carboxylgruppen vorzugsweise zum Teil oder ganz neutralisiert sind. Zur Neutralisation werden folgende Basen eingesetzt: Alkalimetallbasen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid,

Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Erdalkalisalze wie Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Ammoniak, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Ethanolamin, Morpholin etc..

5

Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze.

- 10 Die Molmasse M_w der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 800 bis 250 000, meistens 1 000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3000 bis 20000, insbesondere von 1 500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 300 mg
- 15 KOH/g Polymer.

Die amphiphilen Copolymeren werden z.B. in Mengen von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, als anionisches Dispergiermittel zur Herstellung der

- 20 Leimungsmittel-Dispersionen eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man die amphiphilen Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 2, insbesondere 0,6 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das zu dispergierende Leimungsmittel. Bei alleiniger Verwendung von amphiphilen Copolymerisaten als Dispergiermittel erhält man wäßrige Leimungsmittel-
- 25 Dispersionen, die formaldehydfrei und lagerstabil sind.

Um wäßrige, anionische Leimungsmittel-Dispersionen herzustellen, kann man beispielsweise eine wäßrige Lösung mindestens eines Kondensationsprodukts oder mindestens eines amphiphilen Copolymeri-

- 30 sats vorlegen und darin bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis 90°C das Leimungsmittel dispergieren. Das Leimungsmittel wird dabei vorzugsweise in Form einer Schmelze zugegeben und unter starkem Rühren bzw. Scheren dispergiert. Die entstehende Dispersion wird jeweils gekühlt. Auf diese Weise kann
- 35 man beispielsweise wäßrige, anionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen herstellen, die 6 bis 65 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel dispergiert enthalten. Bevorzugt sind hochkonzentrierte Leimungsmittel-Dispersionen, die beispielsweise 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel in Gegen-
- 40 wart von 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder mindestens eines Kondensationsprodukts aus (b), (c) und/oder (d) dispergiert enthalten.

Weitere bevorzugt in Betracht kommende Leimungsmittel-Dispersionen enthalten 25 bis 60 Gew.-% eines Alkyldiketens als Leimungsmittel und 0,1 bis 5,0 Gew.-% eines amphiphilen Copolymerisats aus

5

- (i) 95 bis 50 Gew.-% Isobuten, Diisobuten, Styrol oder deren Mischungen und
 - (ii) 5 bis 50 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure,
- 10 Halbester von Maleinsäure oder deren Mischungen

oder eines wasserlöslichen Salzes eines solchen Copolymerisats.

- Solche hochkonzentrierten Leimungsmittel-Dispersionen haben eine
- 15 relativ geringe Viskosität, z.B. in dem Bereich von 20 bis 100 mPas (gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter und einer Temperatur von 20°C). Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersionen beträgt der pH-Wert beispielsweise 2 bis 8 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 bis 4. Man erhält wäßrige, an-
- 20 ionisch eingestellte Leimungsmittel-Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße der Leimungsmittel in dem Bereich von 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 µm.

- Die anionisch eingestellten Alkyldiketendispersionen können gege-
- 25 benenfalls durch Zugabe einer ausreichenden Menge an kationischer Stärke kationisch eingestellt werden.

- Erfindungsgemäß wird mindestens ein Vinylamineinheiten enthalten-
- des Polymer als Promotor für Alkyldiketenleimungsmittel verwen-
- 30 det. Die Menge an kationischen Polymeren beträgt beispielsweise 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf trockene Cellulosefasern.

- Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind bekannt, vgl.
- 35 US-A-4,421,602, US-A-5,334,287, EP-A-0 216 387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295 und US-A-6,121,409. Sie werden durch Hydrolyse von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamideinheiten enthaltenden Polymeren hergestellt. Diese Polymeren sind z.B. erhältlich durch Polymerisieren von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vi-
- 40 nylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinylpropionamid. Die genannten Monomeren können entweder allein oder zusammen mit anderen Monomeren polymerisiert werden.

- Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinyl-
- 45 carbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlen-

stoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie C₁- bis C₆-Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind Ester, Amide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat, Acrylamid und Methacrylamid sowie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der

freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In 5 Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 10 - 95 bis 5 mol-%, vorzugsweise 90 bis 10 mol-% mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids und
- 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 10 bis 90 mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

15

in einpolymerisierter Form. Die Comonomeren sind vorzugsweise frei von Säuregruppen.

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht 20 man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

- N-Vinylformamid mit
- 25 - Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, N-Vinylpyrrolidon oder C₁-bis C₆-Alkylvinylethern

und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate 30 unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 70 bis 100 mol-% beträgt. Der Hydrolysegrad beträgt insbesondere 80 bis 100 mol-%. Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten 35 Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Vinylamineinheiten der Polymerisate als Ammoniumsalz vor, während bei der Hydrolyse mit Basen die freie Aminogruppen entstehen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere können in Form der freien Ba- 40 sen, der Ammoniumsalze oder auch in quaternierter Form als Promotor eingesetzt werden.

In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der verwendeten Homo- und Copolymerisate 90 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der 45 Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinyl-

formamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird
5 ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidineinheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit
10 einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht. Die Molmassen M_w der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 500 bis 10 Millionen, vorzugsweise 1000 bis 5 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung).
15 Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 90 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C, einen pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Besonders bevorzugt werden kationische Polymere eingesetzt, die K-Werte von 85 bis
20 90 haben.

Die mittleren Molmassen M_w der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren betragen z.B. 8000 bis 2 Millionen, vorzugsweise 70000 bis 240000.

25

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wässrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit
30 Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden.

Auch Derivate von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können als kationische Polymere eingesetzt werden. So ist es
35 beispielsweise möglich, aus den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren durch Amidierung, Alkylierung, Sulfonamidbildung, Harnstoffbildung, Thioharnstoffbildung, Carbamatbildung, Acylierung, Carboximethylierung, Phosphonomethylierung oder Michaeladdition
40 der Aminogruppen des Polymeren eine Vielzahl von geeigneten Derivaten herzustellen. Von besonderem Interesse sind hierbei unvernetzte Polyvinylguanidine, die durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, vorzugsweise Polyvinylaminen, mit Cyanamid (R^1R^2N-CN , wobei R^1 , $R^2 = H$, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_3 - bis
45 C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, alkylsubstituiertes Phenyl oder

Naphthyl bedeuten) zugänglich sind, vgl. US-A-6,087,448, Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 5, Zeile 14.

Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch
5 hydrolysierte Pfropfpolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligosacchariden oder Monosacchariden. Die Pfropfpolymerisate sind dadurch erhältlich, daß man beispielsweise N-Vinylformamid in wäßrigem Medium
10 in Gegenwart mindestens einer der genannten Pfropfgrundlagen gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgepfropften Vinylformamid-einheiten anschließend in bekannter Weise zu Vinylamineinheiten hydrolysiert.

15 Bevorzugt in Betracht kommende Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind Vinylamin-Homopolymere, 10 bis 95 % hydrolysierte Polyvinylformamide, partiell oder vollständig, vorzugsweise zu 90 - 95 % hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinyl-
20 acetat, Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid jeweils mit K-Werten von 30 bis 150, insbesondere 60 bis 90.

Die Herstellung von Papier, Pappe und Karton erfolgt üblicherweise durch Entwässern einer Aufschlämmung von Cellulosefasern.
25 Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Kraftzellstoff. Von besonderem Interesse ist weiterhin der Einsatz von TMP und CTMP. Der pH-Wert der Cellulosefaseraufschlämmung beträgt beispielsweise 4 bis 8, vorzugsweise 6 bis 8. Die Entwässerung des Papierstoffs kann diskontinuierlich oder kontinuierlich auf einer Papiermaschine vorgenommen werden. Die Reihenfolge der Zugabe von
30 kationischem Polymer, Masseleimungsmittel und Retentionsmittel kann beliebig gewählt werden. Bevorzugt wird aber eine Verfahrensweise, bei der man zu der wäßrigen Cellulosefaseraufschlämmung eine Mischung aus einer wäßrigen Alkyldiketendispersion und mindestens einer Vinylamineinheiten enthaltenden Verbindung oder zunächst das kationische Polymer, vorzugsweise Polyvinylamin, und anschließend mindestens ein Alkylketendimer, oder eine Mischung von Alkylketendimeren zusetzt. Danach dosiert man vorzugsweise mindestens ein Retentionsmittel. Gemäß einer anderen
40 Ausführungsform der Erfindung wird zunächst mindestens ein Alkyldiketen, dann das Retentionsmittel und zuletzt das Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisat dosiert. Alkylketendimere werden beispielsweise in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf trockenen Papierstoff,
45 bei der Masseleimung von Papier verwendet. Falls die wässrige Dispersion der Alkylketendimeren bereits mindestens ein als Promoter einzusetzendes Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer ent-

halten, so setzt man beispielsweise, bezogen auf Alkylketendimer, 0,0001 % bis 2 %, vorzugsweise 0,001 % bis 1 % Gew.-% des Promoters ein.

- 5 Nach dem Entwässern des Papierstoffs und Trocknen des Papierprodukts erhält man in der Masse geleimte Papierprodukte wie Papier, Pappe oder Karton mit einem Flächengewicht von z.B. 20 bis 400 g/m², vorzugsweise 40 bis 220 g/m².
- 10 Das Entwässern des Papierstoffs erfolgt vorzugsweise zusätzlich in Gegenwart eines Retentionsmittels. Neben anionischen Retentionsmitteln oder nichtionischen Retentionsmitteln wie Polyacrylamiden werden bevorzugt kationische Polymere als Retentions- und als Entwässerungshilfsmittel eingesetzt. Dadurch wird eine signifi-
- 15 fikante Verbesserung der Runnability der Papiermaschinen erreicht.

- Als kationische Retentionsmittel kann man sämtliche dafür im Handel erhältlichen Produkte verwenden. Hierbei handelt es sich
- 20 beispielsweise um kationische Polyacrylamide, Polydiallyldimethylammoniumchloride, hochmolekulare Polyvinylamine, hochmolekulare Polyvinylamine mit K-Werten von mehr als 150, Polyethylenimine, Polyamine mit einer Molmasse von mehr als 50 000, modifizierte Polyamine, die mit Ethylenimin gepfropft und gegebenenfalls ver-
- 25 netzt sind, Polyetheramide, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyrine, Poly(dialkylaminoalkylvinylether), Poly(dialkylaminoalkyl(meth)acrylate) in protonierter oder in quaternierter Form sowie um Polyamidoamine aus einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure und Polyalkylen-
- 30 polyaminen wie Diethylentriaminamin, die mit Ethylenimin gepfropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-B-24 34 816 vernetzt sind oder um Polyamidoamine, die mit Epichlorhydrin zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgesetzt sind sowie um Copolymerisate von Acrylamid oder Meth-
- 35 acrylamid und Dialkylaminoethylacrylaten oder -methacrylaten, beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat in Form des Salzes mit Salzsäure oder in mit Methylchlorid quaternierter Form. Weitere geeignete Retentionsmittel sind sogenannte Micropartikelsysteme aus kationischen Polymeren
- 40 wie kationischer Stärke und feinteiliger Kieselsäure oder aus kationischen Polymeren wie kationischem Polyacrylamid und Bentonit.

- Die kationischen Polymerisate, die als Retentionsmittel eingesetzt werden, haben beispielsweise K-Werte nach Fikentscher von
- 45 mehr als 150 (bestimmt in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von

25°C und einem pH-Wert von 7). Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockene Cellulosefasern, eingesetzt.

- 5 Falls sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, 58-64 und 71-74 (1932) in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7 bei einer Polymer-
- 10 konzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt. Die Molmassen M_w der Polymeren wurden durch Lichtstreuung gemessen.

Beispiele

15 Cobb-Wert

Bestimmung erfolgte nach DIN 53 132 durch Lagerung der Papierblätter für einen Zeitraum von 60 Sekunden in Wasser. Die Wasseraufnahme wird in g/m² angegeben.

20

Die HST-Werte wurden mit Hilfe des Hercules Size Testers gemäß TAPPI Test Methode T530 pm-89 bestimmt.

Dispersion 1

25

Wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 12 % Stearyldiketen und 2% kationischer Stärke.

Dispersion 2

30

Wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 12 % Stearyldiketen und 2% kationischer Stärke sowie zusätzlich 0,12%, bezogen auf Stearyldiketen, eines Polyvinylamins mit einem K-Wert von 90.

35 Dispersion 3

Wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 12 % Stearyldiketen und 2% kationischer Stärke sowie zusätzlich 0,12%, bezogen auf Stearyldiketen, eines hydrolysierten Polyvinylformamids mit

40 einem Hydrolysegrad von 81% und einem K-Wert von 90.

Dispersion 4

Wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 12 % Stearyldiketen und 2% kationischer Stärke sowie zusätzlich 0,12%, bezogen auf Stearyldiketen, eines modifizierten, hydrolysierten Polyvinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 95% und einem K-Wert von

45

90, wobei die Modifizierung durch Umsetzung des teilweise hydrolysierten Polyvinylformamids (67 mol.-% Vinylformamid- und 33 mol.-% Vinylamineinheiten) gemäß Beispiel 2 der WO-A-00/26468 durchgeführt wurde.

5

Beispiel 1

Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdicke von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Bir-

10 kensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 35° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Mengen an Dispersionen 1 bis 4, 20% Calciumcarbonat, 0,6% einer kationischen Maisstärke und 0,04% eines kationischen Polyacrylamids (Polymin® KE2020) als Re-

15 tentionsmittel. Der pH-Wert der Mischung wurde auf 7,0 eingestellt. Die Mischung wurde anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 100 g/m² verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wasserge-

20 halt von 7% getrocknet. Unmittelbar nach dem Trocknen wurden der Cobb-Wert und der HST-Wert der Blätter bestimmt. Die Blätter wurden dann 24 Stunden bei 25°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% gelagert. Die Messungen wurden anschließend wiederholt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 an-

25 gegeben.

Tabelle 1

30	Test Nr.	Dispersion	[%] Stearyldiketen, bez. auf trockenen Papierstoff	Cobb 60 in g/m ² sofort	Cobb 60 in g/m ² nach 24h
	1	Dispersion 1	0,07	56	32
	2	Dispersion 1	0,1	45	25
	3	Dispersion 2	0,07	44	29
	4	Dispersion 2	0,1	33	25
35	5	Dispersion 3	0,07	40	28
	6	Dispersion 3	0,1	34	24
	7	Dispersion 4	0,1	31	24

Test Nr. 1 und 2 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 3 bis 7 sind

40 Beispiele gemäß Erfindung.

Tabelle 2

	Test Nr.	Dispersion	Menge Dispersion % Fibre Mass	HST in Sek. Sofort	HST in Sek. Nach 24h
5	8	Dispersion 1	0,07	32	122
	9	Dispersion 1	0,1	128	256
	10	Dispersion 2	0,07	92	143
	11	Dispersion 2	0,1	187	299
10	12	Dispersion 3	0,07	88	151
	13	Dispersion 3	0,1	167	278
	14	Dispersion 4	0,1	195	295

Test Nr. 8 und 9 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 10 bis 14 sind Beispiele gemäß Erfindung.

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit
5 einem K-Wert (bestimmt in 5%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C, einem pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%) von 30 bis 150 als Promoter für die Masseleimung von Papier mit Alkyldiketenen.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der K-Wert der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren 60 bis 90 beträgt.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vinylamineinheiten enthaltende Polymere hydrolysierte Poly-N-vinylformamide mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100% einsetzt.
- 20 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vinyleinheiten enthaltende Polymere hydrolysierte Poly-N-vinylformamide mit einem Hydrolysegrad von 70 bis 100% einsetzt.
- 25 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyvinylamin als Promoter einsetzt.
- 30 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren in einer Menge von 0,0001 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf Alkyldiketendimer, einsetzt.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/08089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H17/17 D21H21/16 D21H23/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199633 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1996-324990 XP002265863 & JP 08 146555 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 7 June 1996 (1996-06-07) abstract</p>	1
Y	<p>WO 98 33979 A (AKZO NOBEL NV ;FROELICH STEN (SE); LINDGREN ERIK (SE); SIKKAR REIN) 6 August 1998 (1998-08-06) cited in the application page 4, line 27 -page 5, line 2 claim 13</p>	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 December 2003

Date of mailing of the international search report

13/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/83/08089

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 317 756 A (DUMAS DAVID H) 2 March 1982 (1982-03-02) cited in the application abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/08089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 8146555	A	07-06-1996	NONE
WO 9833979	A	06-08-1998	AT 225436 T 15-10-2002
		AU 729833 B2 08-02-2001	
		AU 6010098 A 25-08-1998	
		BR 9807040 A 28-03-2000	
		CN 1107766 B 07-05-2003	
		DE 69808436 D1 07-11-2002	
		DE 69808436 T2 10-07-2003	
		DK 963484 T3 20-01-2003	
		EP 0963484 A1 15-12-1999	
		ES 2183324 T3 16-03-2003	
		JP 3175774 B2 11-06-2001	
		JP 2000509448 T 25-07-2000	
		NO 993741 A 27-09-1999	
		NZ 336787 A 28-04-2000	
		PT 963484 T 31-01-2003	
		RU 2169224 C2 20-06-2001	
		WO 9833979 A1 06-08-1998	
		SK 103099 A3 16-05-2000	
		US 5969011 A 19-10-1999	
		US 6165259 A 26-12-2000	
US 4317756	A	02-03-1982	GB 1587912 A 15-04-1981
		AT 375424 B 10-08-1984	
		AT 179281 A 15-12-1983	
		AT 370120 B 10-03-1983	
		AT 601178 A 15-07-1982	
		AU 534918 B2 23-02-1984	
		AU 5427480 A 09-07-1981	
		BE 881262 A1 22-07-1980	
		CA 1144691 A1 12-04-1983	
		CH 643019 A5 15-05-1984	
		DE 3000502 A1 09-07-1981	
		FR 2474042 A1 24-07-1981	
		JP 1621084 C 09-10-1991	
		JP 2044960 B 05-10-1990	
		JP 56101998 A 14-08-1981	
		NL 8000117 A ,B, 03-08-1981	
		SE 433235 B 14-05-1984	
		SE 8000053 A 04-07-1981	
		US 4243481 A 06-01-1981	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/08089

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D21H17/17 D21H21/16 D21H23/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199633 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1996-324990 XP002265863 & JP 08 146555 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 7. Juni 1996 (1996-06-07) Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1
Y	<p>WO 98 33979 A (AKZO NOBEL NV ;FROELICH STEN (SE); LINDGREN ERIK (SE); SIKKAR REIN) 6. August 1998 (1998-08-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 27 -Seite 5, Zeile 2 Anspruch 13</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Naeslund, P

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationales Aktenzeichen

PCT 03/08089

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>US 4 317 756 A (DUMAS DAVID H) 2. März 1982 (1982-03-02) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

International Patent Symbol

PCT/03/08089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 8146555	A	07-06-1996	KEINE
WO 9833979	A	06-08-1998	AT 225436 T 15-10-2002
		AU 729833 B2 08-02-2001	
		AU 6010098 A 25-08-1998	
		BR 9807040 A 28-03-2000	
		CN 1107766 B 07-05-2003	
		DE 69808436 D1 07-11-2002	
		DE 69808436 T2 10-07-2003	
		DK 963484 T3 20-01-2003	
		EP 0963484 A1 15-12-1999	
		ES 2183324 T3 16-03-2003	
		JP 3175774 B2 11-06-2001	
		JP 2000509448 T 25-07-2000	
		NO 993741 A 27-09-1999	
		NZ 336787 A 28-04-2000	
		PT 963484 T 31-01-2003	
		RU 2169224 C2 20-06-2001	
		WO 9833979 A1 06-08-1998	
		SK 103099 A3 16-05-2000	
		US 5969011 A 19-10-1999	
		US 6165259 A 26-12-2000	
US 4317756	A	02-03-1982	GB 1587912 A 15-04-1981
		AT 375424 B 10-08-1984	
		AT 179281 A 15-12-1983	
		AT 370120 B 10-03-1983	
		AT 601178 A 15-07-1982	
		AU 534918 B2 23-02-1984	
		AU 5427480 A 09-07-1981	
		BE 881262 A1 22-07-1980	
		CA 1144691 A1 12-04-1983	
		CH 643019 A5 15-05-1984	
		DE 3000502 A1 09-07-1981	
		FR 2474042 A1 24-07-1981	
		JP 1621084 C 09-10-1991	
		JP 2044960 B 05-10-1990	
		JP 56101998 A 14-08-1981	
		NL 8000117 A ,B, 03-08-1981	
		SE 433235 B 14-05-1984	
		SE 8000053 A 04-07-1981	
		US 4243481 A 06-01-1981	